#### **PCT**

## ORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIETE INTELLECTUELLE Bureau international

## DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIEE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets <sup>6</sup>:

A61K 7/06, 7/09, 7/135

(11) Nun

A1

(43) Date

(11) Numéro de publication internationale:

WO 97/15273

(43) Date de publication internationale:

ler mai 1997 (01.05.97)

(21) Numéro de la demande internationale:

PCT/FR96/01644

(22) Date de dépôt international:

21 octobre 1996 (21.10.96)

(30) Données relatives à la priorité:

95/12386

20 octobre 1995 (20.10.95)

FR

(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): L'OREAL [FR/FR]; 14, rue Royale, F-75008 Paris (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (US seulement): MAUBRU, Mireille [FR/FR]; 7, avenue d'Eprémesnil, F-78400 Chatou (FR). BRAIDA-VALERIO, Damarys [FR/FR]; 9, quai d'Anjou, F-75004 Paris (FR).

(74) Mandataire: TEZIER HERMAN, Béatrice; L'Oréal - D.P.I., 90, rue du Général-Roguet, F-92583 Clichy Cédex (FR).

(81) Etats désignés: AL, AU, BA, BB, BG, BR, CA, CN, CU, CZ, EE, GE, HU, IL, IS, JP, KP, KR, LC, LK, LR, LT, LV, MG, MK, MN, MX, NO, NZ, PL, RO, SG, SI, SK, TR, TT, UA, US, UZ, VN, brevet ARIPO (KE, LS, MW, SD, SZ, UG), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

#### Publiée

Avec rapport de recherche internationale. Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si de telles modifications sont reçues.

(54) Title: NOVEL OXIDISING COMPOSITION AND NOVEL METHOD FOR PERMING OR BLEACHING HAIR

(54) Titre: NOUVELLE COMPOSITION OXYDANTE ET NOUVEAU PROCEDE POUR LA DEFORMATION PERMANENTE OU LA DECOLORATION DES CHEVEUX

#### (57) Abstract

A novel oxidising composition for perming or bleaching hair, including a cosmetically suitable carrier containing at least one ceramidetype compound and at least one oxidising agent, is disclosed. Novel methods for perming or bleaching hair by means of the above oxidising composition are also disclosed.

#### (57) Abrégé

La présente invention concerne une nouvelle composition oxydante, pour réaliser une déformation permanente ou une décoloration des cheveux, comprenant, dans un support cosmétique approprié, au moins un composé de type céramide et au moins un agent oxydant. Elle concerne également des nouveaux procédés de déformation permanente et de décoloration des cheveux, utilisant la composition oxydante définie ci-dessus.

## UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

· AT	Arménie	GB	Royaume-Uni	MW	Malawi
AT	Autriche	GE	Géorgie	MX	Mexique
AU	Australie	GN	Guinée	NE	Niger
BB	Barbade	GR	Grèce	NL	Pays-Bas
BE	Belgique	HU	Hongrie	NO	Norvège
BF	Burkina Faso	IE	Irlande	NZ	Nouvelle-Zélande
BG	Bulgarie	IT	Italie	PL	Pologne
BJ	Bénin	JР	Japon	PT	Portugal
BR	Brésil	KE	Kenya	RO	Roumanie
BY	Bélarus	KG	Kirghizistan	RU	Fédération de Russie
CA	Canada	KP	République populaire démocratique	SD	Soudan
CF	République centrafricaine		de Corée	SE	Suède
CG	Congo	KR	République de Corée	SG	Singapour
СН	Suisse	KZ	Kazakhstan	SI	Slovénie
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	SK	Slovaquie
CM	Cameroun	LK	Sri Lanka	SN	Sénégal
CN	Chine	LR	Liberia	SZ	Swaziland
CS	Tchécoslovaquie	LT	Lituanie	TD	Tchad
CZ	République tchèque	LU	Luxembourg	TG	Togo
DE	Allemagne	LV	Lettonie	TJ	Tadjikistan
DK	Danemark	MC	Monaco	TT	Trinité-et-Tobago
EE	Estonie	MD	République de Moldova	UA	Ukraine
ES	Espagne	MG	Madagascar	UG	Ouganda
FI	Finlande	ML	Mali	US	Etats-Unis d'Amérique
FR	France	MN	Mongolie	UZ	Ouzbékistan
GA	Gabon	MR	Mauritanie	VN	Viet Nam

WO 97/15273 PCT/FR96/01644

1

# NOUVELLE COMPOSITION OXYDANTE ET NOUVEAU PROCEDE POUR LA DEFORMATION PERMANENTE OU LA DECOLORATION DES CHEVEUX

L'invention concerne une composition cosmétique oxydante, pour réaliser une déformation permanente ou une décoloration des cheveux et des procédés de traitement des matières kératiniques, en particulier des cheveux, en vue d'obtenir une déformation permanente de ces dernières, en particulier sous la forme de cheveux permanentés, ou une décoloration.

5

10

15

20

25

30

On sait que la technique la plus usuelle pour obtenir une déformation permanente des cheveux consiste, dans un premier temps, à réaliser l'ouverture des liaisons disulfures -S-S- de la kératine (cystine) à l'aide d'une composition contenant un agent réducteur adapté (étape de réduction) puis, après avoir rincé la chevelure ainsi traitée, à reconstituer dans un second temps lesdites liaisons disulfures en appliquant, sur les cheveux préalablement mis sous tension (bigoudis et autres), une composition oxydante (étape d'oxydation, dite aussi de fixation) de façon à donner finalement aux cheveux la forme recherchée. Cette technique permet ainsi de réaliser indifféremment soit l'ondulation des cheveux, soit leur défrisage ou leur décrêpage. La nouvelle forme imposée aux cheveux par un traitement chimique tel que ci-dessus est éminemment durable dans le temps et résiste notamment à l'action des lavages à l'eau ou par shampooings, et ceci par opposition aux simples techniques classiques de déformation temporaire, telles que de mise en pli.

Les compositions réductrices utilisables pour la mise en oeuvre de la première étape d'une opération de permanente contiennent généralement, à titre d'agents réducteurs, des sulfites, des bisulfites, des alkyl-phosphines ou de préférence des thiols. Parmi ces derniers, ceux couramment utilisés sont la cystéïne et ses divers dérivés, la cystéamine et ses dérivés, l'acide thiolactique ou l'acide thioglycolique, leurs sels ainsi que leurs esters, notamment le thioglycolate de glycérol.

WO 97/15273

5

10

20

25

30

Concernant les compositions oxydantes nécessaires à la mise en oeuvre de l'étape de fixation, on fait le plus souvent appel, dans la pratique, à des compositions à base d'eau oxygénée ou de bromates alcalins.

Le problème de la technique des permanentes connues à ce jour est que leur application sur les cheveux induit à la longue une altération de la qualité des cheveux. Les causes essentielles de cette altération de la qualité des cheveux sont une diminution de leurs propriétés cosmétiques, telles que leur brillance, et une dégradation de leurs propriétés mécaniques, plus particulièrement une dégradation de leur résistance mécanique due à un gonflement des fibres kératiniques lors du rinçage entre l'étape de réduction et l'étape d'oxydation qui peut également se traduire par une augmentation de leur porosité.

Les cheveux sont affaiblis et peuvent devenir cassants lors de traitements ultérieurs comme des brushings.

On retrouve le même problème d'altération de la fibre kératinique lors des procédés de coloration ou de décoloration des cheveux. Ces derniers sont sensibilisés, c'est-à-dire abîmés à des degrés divers par les traitements capillaires, mécaniques ou chimiques, tels que les colorations, les décolorations et/ou les permanentes.

Pour résoudre ce problème d'altération de la qualité des cheveux, il a été proposé d'associer des polymères cationiques soit aux agents réducteurs, soit aux agents oxydants.

Mais ces solutions se révèlent insatisfaisantes dans la mesure où elles ne résolvent pas totalement le problème de la diminution des propriétés mécaniques des cheveux. En particulier, dans le cas d'un traitement de déformation permanente des cheveux, ces derniers présentent un toucher non satisfaisant et la tenue de la frisure est insuffisante.

La présente invention a notamment pour but de résoudre les problèmes cidessus.

Plus précisément, elle a pour but de proposer une nouvelle composition oxydante, qui, utilisée notamment lors du deuxième temps d'une opération de déformation permanente des cheveux permet de limiter, voire d'empêcher, la dégradation des propriétés mécaniques des matières kératiniques, et plus particulièrement la casse des cheveux, et d'obtenir une belle frisure résistante au brushing et de bonne tenue.

10

5

Elle a également pour but de proposer une composition oxydante telle que cidessus qui permette d'améliorer les propriétés cosmétiques, telles que la douceur et la facilité de démêlage, des fibres kératiniques lorsque celles-ci subissent en particulier un traitement de déformation permanente.

15

Enfin, la présente invention a pour but de proposer un nouveau procédé de déformation permanente des cheveux, utilisant la composition oxydante selon l'invention.

20

Il a été proposé dans les demandes EP-A-0 647 617 et FR A 2 673 179 au nom de la Demanderesse d'utiliser des céramides particuliers en association avec des lipides comme enveloppe de vésicules encapsulant des substances actives hydrosolubles, ces substances actives pouvant être, entre autres, des oxydants, pour protéger lesdites substances actives des différents agents d'altération et des composés réactifs qui peuvent être présents dans la composition.

30

25

Or, la demanderesse vient de découvrir de façon tout à fait surprenante que l'utilisation de composés de type céramide dans la composition oxydante d'un procédé de déformation permanente exempte de vésicules encapsulant un agent oxydant permettait d'obtenir un excellent état de la fibre capillaire au terme du procédé de permanente.

WO 97/15273

20

25

4

La présente invention a donc pour objet une nouvelle composition oxydante comprenant, dans un support cosmétique approprié, i) au moins un composé de type céramide et ii) au moins un agent oxydant choisi dans le groupe formé par l'eau oxygénée, les bromates alcalins, les persels ou les polythionates ou leurs mélanges, ledit composé de type céramide étant présent dans la composition à une teneur allant de 0,005 % à 10 % en poids par rapport au poids total de la composition, ladite composition étant exempte de vésicules contenant un agent oxydant.

La présente invention a également pour objet un nouveau procédé de traitement des matières kératiniques, en particulier des cheveux, en vue d'obtenir une déformation permanente de ces dernières, en particulier sous la forme de cheveux permanentés, ce procédé comprenant les étapes suivantes : (i) on applique sur la matière kératinique à traiter une composition réductrice, la matière kératinique étant mise sous tension mécanique avant, pendant, ou après ladite application, (ii) on rince éventuellement la matière kératinique, (iii) on applique sur la matière kératinique éventuellement rincée une composition oxydante telle que définie ci-dessus, (iv) on rince éventuellement à nouveau la matière kératinique.

Le procédé selon l'invention convient particulièrement bien à l'obtention d'une chevelure permanentée sans risque de dégradation de la fibre kératinique. En particulier, le procédé selon l'invention limite la casse des cheveux. On obtient une belle frisure homogène, ainsi qu'une meilleure tenue de la coiffure. Le toucher mouillé des cheveux traités selon le procédé de l'invention est agréable et le coiffage est facilité. La forme aquise par des cheveux ayant subi le traitement de déformation permanente selon l'invention présente en outre une bonne rémanence dans le temps au shampooing.

La présente invention a également pour objet un nouveau procédé de décoloration des matières kératiniques, en particulier des cheveux, comprenant les étapes suivantes : i) on applique sur la matière kératinique une composition oxydante selon l'invention, cette composition comprenant de préférence de l'eau

5

10

15

20

oxygénée seule ou en présence de persels en milieu alcalin, ii) on rince la matière kératinique ainsi traitée.

D'autres caractéristiques, aspects et avantages de l'invention apparaîtront encore plus clairement à la lecture de la description détaillée qui va suivre, ainsi que des divers exemples concrets, mais nullement limitatifs, destinés à l'illustrer.

Bien que l'exposé qui suit s'articule essentiellement autour du cas particulier du traitement du cheveu, on notera ici que le procédé selon l'invention est applicable à toute matière kératinique en général, notamment cils, moustaches, poils, laine et autres.

Dans ce qui précède et ce qui suit, on entend par vésicules des sphérules lipidiques constituées de couches moléculaires organisées enfermant une phase aqueuse encapsulée, ces couches étant constituées d'au moins un composé de type céramide associé à au moins un autre composé lipidique.

Selon la présente invention, on entend, par composés de type céramide, les céramides et/ou les glycocéramides et/ou les pseudocéramides. Ils sont choisis de préférence parmi les molécules naturelles ou synthétiques répondant à la formule (I) suivante :

$$\begin{array}{cccc}
O & R_{3} \\
I & I^{3} \\
R_{1} & C - N - CH CH - O - R_{2} \\
R_{4} & R_{5}
\end{array}$$
(I)

25 dans laquelle:

#### - R<sub>1</sub> désigne :

- soit un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, en C<sub>1</sub>-C<sub>50</sub>, de préférence en C<sub>5</sub>-C<sub>50</sub>, ce radical pouvant être substitué par un ou

plusieurs groupements hydroxyle éventuellement estérifiés par un acide R7COOH, R7 étant un radical hydrocarboné, saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, éventuellement mono ou polyhydroxylé, en C1-C35, le ou les hydroxyles du radical R7 pouvant être estérifiés par un acide gras saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, éventuellement mono ou polyhydroxylé, en C1-C35,

- soit un radical R"-(NR-CO)-R', R désigne un atome d'hydrogène ou un radical hydrocarboné C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> mono ou polyhydroxylé, préférentiellement monohydroxylé, R' et R" sont des radicaux hydrocarbonés dont la somme des atomes de carbone est comprise entre 9 et 30, R' étant un radical divalent,
- soit un radical  $R_8$ -O-CO-(CH2) $_p$ ,  $R_8$  désignant un radical hydrocarboné en  $C_1$ - $C_{20}$ , p étant un entier variant de 1 à 12 ;
- R2 est choisi parmi un atome d'hydrogène, un radical de type saccharidique, en particulier un radical (glycosyle)<sub>n</sub>, (galactosyle)<sub>m</sub> ou sulfogalactosyle, un résidu de sulfate ou de phosphate, un radical phosphoryléthylammonium, dans lesquels n est un entier variant de 1 à 4 et m est un entier variant de 1 à 8;

20

25

30

5

10

- $R_3$  désigne un atome d'hydrogène ou un radical hydrocarboné en  $C_1$ - $C_{33}$ , saturé ou insaturé, hydroxylé ou non, le ou les hydroxyles pouvant être estérifiés par un acide minéral ou un acide  $R_7COOH$ ,  $R_7$  ayant les mêmes significations que ci-dessus, le ou les hydroxyles pouvant être éthérifiés par un radical  $(glycosyle)_n$ ,  $(galactosyle)_m$ , sulfogalactosyle, phosphoryléthylamine ou phosphoryléthylammonium,  $R_3$  pouvant également être substitué par un ou plusieurs radicaux alkyle en  $C_1$ - $C_{14}$ ;
- de préférence,  $R_3$  désigne un radical  $\alpha$ -hydroxyalkyle en  $C_{15}$ - $C_{26}$ , le groupement hydroxyle étant éventuellement estérifié par un  $\alpha$ -hydroxyacide en  $C_{16}$ - $C_{30}$ ;

5

10

15

20

25

30

- $R_4$  désigne un atome d'hydrogène, un radical méthyle, éthyle, un radical hydrocarbone en  $C_3$ - $C_{50}$ , saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, éventuellement hydroxylé ou un radical -CH<sub>2</sub>-CHOH-CH<sub>2</sub>-O- $R_6$  dans lequel  $R_6$  désigne un radical hydrocarbone en  $C_{10}$ - $C_{26}$  ou un radical  $R_8$ -O-CO-(CH2) $_p$ ,  $R_8$  désigne un radical hydrocarbone en  $C_1$ - $C_{20}$ , p étant un entier variant de 1 à 12,
- $R_5$  désigne un atome d'hydrogène ou un radical hydrocarboné en  $C_1$ - $C_{30}$  saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, éventuellement mono ou polyhydroxylé, le ou les hydroxyles pouvant être éthérifiés par un radical (glycosyle)<sub>n</sub>, (galactosyle)<sub>m</sub>, sulfogalactosyle, phosphoryléthylamine ou phosphoryléthylammonium,

sous réserve que lorsque R<sub>3</sub> et R<sub>5</sub> désignent hydrogène ou lorsque R<sub>3</sub> désigne hydrogène et R<sub>5</sub> désigne méthyle alors R<sub>4</sub> ne désigne pas un atome d'hydrogène, un radical méthyle ou éthyle.

Parmi les composés de formule (I) ci-dessus, on préfère les céramides et/ou glycocéramides décrits par DOWNING dans Journal of Lipid Research, Vol. 35, page 2060, 1994 ou ceux décrits dans la demande de brevet français FR-2 673 179, et dont les enseignements sont ici inclus à titre de référence.

Les composés de type céramide plus particulièrement préférés selon l'invention sont les composés de formule (I) pour lesquels  $R_1$  désigne un radical alkyle saturé ou insaturé dérivé d'acides gras en  $C_{14}$ - $C_{22}$  éventuellement hydroxylé;  $R_2$  désigne un atome d'hydrogène ; et  $R_3$  désigne un radical linéaire saturé en  $C_{11}$ - $C_{17}$  éventuellement hydroxylé et de préférence en  $C_{13}$ - $C_{15}$ .

De tels composés sont par exemple :

- le 2-N-linoléoylamino-octadécane-1,3-diol,
- le 2-N-oléoylamino-octadécane-1,3-diol,
- le 2-N-palmitoylamino-octadécane-1,3-diol,

- le 2-N-stéaroylamino-octadécane-1,3-diol,
- le 2-N-béhénoylamino-octadécane-1,3-diol,
- le 2-N-[2-hydroxy-palmitoyl]-amino-octadécane-1,3-diol.
- le 2-N-stéaroyl amino-octadécane-1,3,4 triol et en particulier la N-stéaroyl phytosphingosine,
  - le 2-N-palmitoylamino-hexadécane-1,3-diol

ou les mélanges de ces composés.

On peut aussi utiliser des mélanges spécifiques tels que par exemple les mélanges de céramide(s) 2 et de céramide(s) 5 selon la classification de DOWNING.

On peut également utiliser les composés de formule (I) pour lesquels  $R_1$  désigne un radical alkyle saturé ou insaturé dérivé d'acides gras ;  $R_2$  désigne un radical galactosyle ou sulfogalactosyle ; et  $R_3$  désigne un radical hydrocarboné en  $C_{12}$ - $C_{22}$ , saturé ou insaturé et de préférence un groupement -CH=CH-(CH<sub>2</sub>)<sub>12</sub>-CH<sub>3</sub>.

Des composés de type céramide sont par exemple décrits dans les demandes de brevet DE4424530, DE4424533, DE4402929, DE4420736, WO95/23807, WO94/07844, EP-A-0646572, WO95/16665, FR-2 673 179, EP-A-0227994 et WO 94/07844, WO94/24097, WO94/10131 dont les enseignements sont ici inclus à titre de référence.

25

15

A titre d'exemple, on peut citer le produit constitué d'un mélange de glycocéramides, vendu sous la dénomination commerciale GLYCOCER par la société WAITAKI INTERNATIONAL BIOSCIENCES.

On peut également utiliser les composés décrits dans les demandes de brevet EP-A-0 227 994, EP-A-0 647 617, EP-A-0 736 522 et WO 94 / 07 844.

De tels composés sont par exemple le QUESTAMIDE H, encore appelé bis-(N-hydroxyéthyl N-cétyl) malonamide et vendu par la société QUEST et le N-(2-hydroxyéthyl)-N-(3-cétyloxy-2-hydroxypropyl)amide d'acide cétylique.

On peut également utiliser le N-docosanoyl N-méthyl-D-glucamine tel que décrit dans la demande de brevet WO 94 / 24097.

De préférence, le composé de type céramide utilisé dans la présente invention est choisi parmi le 2-N-oléoylamino-octadécane-1,3-diol, le 2-N-[2-hydroxy-palmitoyl]-amino-octadécane-1,3-diol et la N-stéaroylphytosphingosine.

Le ou les céramides et/ou glycocéramides sont présents dans la composition selon l'invention à une teneur allant de 0,005 % à 10 %, de préférence allant de 0,01 % à 5 %.

15

20

25

10

L'agent oxydant de la composition selon l'invention est choisi dans le groupe formé par l'eau oxygénée, les bromates alcalins, les persels ou les polythionates ou leurs mélanges, tel qu'un mélange de bromate alcalin et d'un persel, ou d'un persel et d'eau oxygénée. De préférence, l'agent oxydant des compositions selon l'invention est l'eau oxygénée.

La concentration en eau oxygénée peut varier de 0,5 à 40 volumes, de préférence de 2 à 30 volumes. La concentration en bromate alcalin est généralement de 1 à 12 % et celle en persel de 0,1 à 25 % en poids par rapport au poids total de la composition oxydante.

Le pH de l'ensemble de la composition oxydante est de préférence compris entre 1 et 13, et encore plus préférentiellement entre 2 et 12.

30 Ce pH peut être obtenu et/ou ajusté classiquement par ajout soit d'agents basifiants, tels que par exemple l'ammoniaque, la monoéthanolamine, la diéthanolamine, la triéthanolamine, l'isopropanolamine, la propanediamine-1,3,

WO 97/15273 PCT/FR96/01644

5

10

15

20

25

30

10

un carbonate ou bicarbonate alcalin ou d'ammonium, un carbonate organique tel que le carbonate de guanidine, ou bien encore un hydroxyde alcalin, tous ces composés pouvant bien entendu être pris seuls ou en mélange, soit d'agents acidifiants tels que par exemple l'acide chlorhydrique, l'acide acétique, l'acide lactique ou l'acide borique.

La composition oxydante peut se présenter sous la forme d'une lotion, épaissie ou non, d'une crème, d'un gel ou de toute autre forme appropriée et peut contenir des additifs connus pour leur utilisation dans les compositions oxydantes pour la déformation permanente ou la décoloration des cheveux. Elle peut se présenter sous la forme d'un shampooing.

La composition oxydante peut également se présenter, en particulier dans le cas de la décoloration, sous forme de deux parties à mélanger au moment de l'emploi, l'une de ces deux parties contenant des agents alcalins et se présentant sous forme solide ou liquide.

La composition oxydante peut contenir en outre des additifs cosmétiques bien connus pour ce type de composition tels que des agents alcalinisants ou acidifiants, des agents conservateurs, des agents séquestrants, des cations, des opacifiants et éventuellement un polymère cationique.

Un deuxième objet de la présente invention est un procédé de déformation permanente des fibres kératiniques, et en particulier des cheveux, utilisant comme composition oxydante la composition définie ci-dessus.

La première étape de ce procédé consiste à appliquer sur les cheveux une composition réductrice. Cette application se fait mèche par mèche ou globalement.

La composition réductrice comprend au moins un agent réducteur, qui peut être en particulier choisi parmi l'acide thioglycolique, la cystéine, la cystéamine, le

WO 97/15273

5

thioglycolate de glycérol, l'acide thiolactique, ou les sels des acides thiolactique ou thioglycolique.

L'habituelle étape de mise sous tension des cheveux sous une forme correspondant à la forme finale désirée pour ces derniers (boucles par exemple) peut être mise en oeuvre par tout moyen, mécanique notamment, approprié et connu en soi pour maintenir sous tension des cheveux, tels que par exemple rouleaux, bigoudis et analogues.

10 Les cheveux peuvent également être mis en forme sans l'aide de moyens extérieurs, simplement avec les doigts.

Avant de procéder à l'étape suivante facultative de rinçage, il convient, de manière classique, de laisser reposer pendant quelques minutes, généralement entre 5 minutes et une heure, de préférence entre 10 et 30 minutes, la chevelure sur laquelle a été appliquée la composition réductrice, et ceci de façon à bien laisser le temps au réducteur d'agir correctement sur les cheveux. Cette phase d'attente est effectuée de préférence à une température allant de 35 °C à 45 °C, en protégeant de préférence également les cheveux par un bonnet.

20

30

15

Dans la deuxième étape, facultative, du procédé (étape (ii)), les cheveux imprégnés de la composition réductrice sont donc ensuite rincés soigneusement par une composition aqueuse.

Puis, dans une troisième étape (étape (iii)), on applique sur les cheveux ainsi rincés la composition oxydante de l'invention, dans le but de fixer la nouvelle forme imposée aux cheveux.

Comme dans le cas de l'application de la composition réductrice, la chevelure sur laquelle a été appliquée la composition oxydante est ensuite, de manière classique, laissée dans une phase de repos ou d'attente qui dure quelques

minutes, généralement entre 3 et 30 minutes, de préférence entre 5 et 15 minutes.

Le véhicule des compositions réductrice et oxydante utilisées selon l'invention est de préférence l'eau ou une solution hydroalcoolique d'un alcool inférieur tel que l'éthanol, l'isopropanol ou le butanol.

L'eau oxygénée peut être stabilisée par exemple par la phénacétine, l'acétanilide, les phosphates mono et trisodiques ou par le sulfate d'hydroxy-8 quinoléine, les stannates dont le stannate de sodium.

Si la tension des cheveux était maintenue par des moyens extérieurs, on peut retirer de la chevelure ces derniers (rouleaux, bigoudis et analogues) avant ou après l'étape de fixation.

15

10

5

Enfin, dans la dernière étape du procédé selon l'invention (étape (iv)), étape facultative également, les cheveux imprégnés de la composition oxydante sont rincés soigneusement, généralement à l'eau.

On obtient finalement une chevelure facile à démêler, douce. Les cheveux sont ondulés.

La composition oxydante selon l'invention peut également être utilisée dans un procédé de décoloration des fibres kératiniques, et en particulier des cheveux.

25

30

Le procédé de décoloration selon l'invention comprend une étape d'application sur les fibres kératiniques d'une composition oxydante selon l'invention, cette composition comprenant de préférence de l'eau oxygénée en milieu alcalin. Classiquement, une deuxième étape du procédé de décoloration selon l'invention est une étape de rinçage des fibres kératiniques.

Des exemples concrets illustrant l'invention vont maintenant être donnés.

WO 97/15273 PCT/FR96/01644

13

Dans ce qui suit ou ce qui précède, sauf mention contraire, les pourcentages sont exprimés en poids.

5

10

#### **EXEMPLE 1:**

La demanderesse a réalisé un test comparatif afin de mettre en évidence l'amélioration apportée au niveau de la résistance mécanique des fibres kératiniques par l'adjonction de céramides dans une composition oxydante de procédé de traitement pour la déformation permanente des fibres kératiniques.

On a réalisé la composition oxydante A, encore appelé fixateur, conforme à l'invention, suivante :

15

20

25

#### Fixateur A:

- eau déminéralisée

- N-oléyldihydrosphingosine (céramide)	1 %
- eau oxygénée à 200 volumes	4,8 %
- oxyde de lauryl diméthyl amine en solution aqueuse à 30 % MA	1 %
- acide citrique	qsp pH=3

qsp 100 %

On a également réalisé une composition oxydante B, comparative, de même composition que A mais ne contenant pas de N-oléyldihydrosphingosine.

WO 97/15273 PCT/FR96/01644

14

Les compositions oxydantes ci-dessus ont été réalisées par simple mélange, après dissolution ou dispersion et chauffage du céramide.

Afin de comparer les deux compositions oxydantes lors d'un traitement de déformation permanente des cheveux, on a réalisé une composition réductrice, de composition suivante :

#### Réducteur:

20

- mélange cocoylamidopropyl bétaïne/monolaurate de glycérol à 30 % MA 1,4 % en l'état - acide thioglycolique 6,7 %

- bicarbonate d'ammonium 5,1 %

- séquestrant 0,2 %

- ammoniaque à 20 % NH<sub>3</sub> 6,2 %

- eau déminéralisée qsp 100 %

La composition réductrice a été réalisée par simple mélange.

On a ensuite appliqué le réducteur sur des mèches de cheveux sensibilisés, avec un rapport de bain de 2 g / g de cheveux. Par cheveux sensibilisés, on entend des cheveux abîmés à des degrés divers par l'action des agents atmosphériques et/ou de traitements capillaires, mécaniques ou chimiques, tels que des colorations, des décolorations et/ou des permanentes. Après 10 minutes de pose, un rinçage à l'eau a été effectué.

15

25

On a ensuite appliqué chacune des compositions A et B sur les cheveux rincés, avec un rapport de bain de 2 g / g de cheveux. Après 5 minutes de pose, les cheveux ont été rincés puis séchés.

L'aptitude de chaque composition à limiter la dégradation de la fibre kératinique a été évaluée selon le protocole suivant : pour chaque chevelure préalablement traitée de la façon indiquée ci-dessus avec la composition A ou B, on a mouillé trois mèches de cheveux qu'on a ensuite disposées sur un support métallique, afin de maintenir les cheveux à la racine. On a ensuite réalisé un brushing de la manière la plus régulière possible.

Les cheveux cassés lors du brushing ont été minutieusement récupérés sur la brosse, introduits dans une boîte de Pétri puis pesés après un conditionnement de 12 heures à une humidité relative de  $50\% \pm 2\%$  et à une température de 20 °C  $\pm$  2°C.

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau (I) ci-dessous :

20 Tableau (I):

Formule	Quantité de cheveux cassés mg/g
Composition A (invention)	17,8 ± 3,0
Composition B (comparatif)	28,1 ± 3,2

Ces résultats montrent clairement que l'introduction d'un céramide dans une composition oxydante d'un procédé de déformation permanente limite fortement la dégradation de la fibre kératinique.

## **EXEMPLE 2:**

5 Un exemple concret de composition oxydante pour la décoloration des cheveux est donnée ci-dessous :

	- persulfate de potassium	27 %
10	- persulfate de sodium	23 %
	- phosphate diammonique	9 %
15	- silice	15 %
	- métasilicate de sodium	15 %
	- carbonate de magnésium	6 %
20	- hydroxyéthicellulose	2,5 %
	- N-oléyldihydrosphongosine	0,5 %
	- séquestrant	2 %

#### REVENDICATIONS

- 1. Composition oxydante, caractérisée par le fait qu'elle comprend, dans un support cosmétique approprié, i) au moins un composé de type céramide et ii) au moins un agent oxydant choisi dans le groupe formé par l'eau oxygénée, les bromates alcalins, les persels ou les polythionates ou leurs mélanges, ledit composé de type céramide étant présent dans la composition à une teneur allant de 0,005 % à 10 % en poids par rapport au poids total de la composition, ladite composition étant exempte de vésicules contenant un agent oxydant.
  - 2. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que ladite teneur va de 0,01 % à 5 %.
- 15 3. Composition selon la revendication 1 ou 2, caractérisée par le fait que le composé de type céramide est un composé de formule (I) suivante :

$$\begin{array}{ccc}
O & R_{3} \\
II & I^{3} \\
R_{1}-C-N-CH-CH-O-R_{2} & (I) \\
R_{4} & R_{5}
\end{array}$$

20

5

10

dans laquelle:

- R<sub>1</sub> désigne :

- soit un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, en C<sub>1</sub>-C<sub>50</sub>, de préférence en C<sub>5</sub>-C<sub>50</sub>, ce radical pouvant être substitué par un ou plusieurs groupements hydroxyle éventuellement estérifiés par un acide R<sub>7</sub>COOH, R<sub>7</sub> étant un radical hydrocarboné, saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, éventuellement mono ou polyhydroxylé, en C<sub>1</sub>-C<sub>35</sub>, le ou les hydroxyles

5

du radical R<sub>7</sub> pouvant être estérifiés par un acide gras saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, éventuellement mono ou polyhydroxylé, en C<sub>1</sub>-C<sub>35</sub>,

- soit un radical R"-(NR-CO)-R', R désigne un atome d'hydrogène ou un radical hydrocarboné C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> mono ou polyhydroxylé, préférentiellement monohydroxylé, R' et R" sont des radicaux hydrocarbonés dont la somme des atomes de carbone est comprise entre 9 et 30, R' étant un radical divalent,
- soit un radical R<sub>8</sub>-O-CO-(CH2)<sub>p</sub>, R<sub>8</sub> désignant un radical hydrocarboné en C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, p étant un entier variant de 1 à 12 ;
  - R<sub>2</sub> est choisi parmi un atome d'hydrogène, un radical de type saccharidique, en particulier un radical (glycosyle)<sub>n</sub>, (galactosyle)<sub>m</sub> ou sulfogalactosyle, un résidu de sulfate ou de phosphate, un radical phosphoryléthylamine et un radical phosphoryléthylammonium, dans lesquels n est un entier variant de 1 à 4 et m est un entier variant de 1 à 8 ;
  - $R_3$  désigne un atome d'hydrogène ou un radical hydrocarboné en  $C_1$ - $C_{33}$ , saturé ou insaturé, hydroxylé ou non, le ou les hydroxyles pouvant être estérifiés par un acide minéral ou un acide  $R_7COOH$ ,  $R_7$  ayant les mêmes significations que ci-dessus, le ou les hydroxyles pouvant être éthérifiés par un radical  $(glycosyle)_n$ ,  $(galactosyle)_m$ , sulfogalactosyle, phosphoryléthylamine ou phosphoryléthylammonium,  $R_3$  pouvant également être substitué par un ou plusieurs radicaux alkyle en  $C_1$ - $C_{14}$ ;

25

30

20

15

- R<sub>4</sub> désigne un atome d'hydrogène, un radical méthyle, éthyle, un radical hydrocarboné en C<sub>3</sub>-C<sub>50</sub>, saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, éventuellement hydroxylé ou un radical -CH<sub>2</sub>-CHOH-CH<sub>2</sub>-O-R<sub>6</sub> dans lequel R<sub>6</sub> désigne un radical hydrocarboné en C<sub>10</sub>-C<sub>26</sub> ou un radical R<sub>8</sub>-O-CO-(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>, R<sub>8</sub> désigne un radical hydrocarboné en C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, p étant un entier variant de 1 à 12,

-  $R_5$  désigne un atome d'hydrogène ou un radical hydrocarboné en  $C_1$ - $C_{30}$  saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, éventuellement mono ou polyhydroxylé, le ou les hydroxyles pouvant être éthérifiés par un radical (glycosyle)<sub>n</sub>, (galactosyle)<sub>m</sub>, sulfogalactosyle, phosphoryléthylamine ou phosphoryléthylammonium,

sous réserve que lorsque R<sub>3</sub> et R<sub>5</sub> désignent hydrogène ou lorsque R<sub>3</sub> désigne hydrogène et R<sub>5</sub> désigne méthyle alors R<sub>4</sub> ne désigne pas un atome d'hydrogène, un radical méthyle ou éthyle.

10

15

5

- 4. Composition selon la revendication 3, caractérisée par le fait que le céramide est un composé de formule (I) pour lesquels  $R_1$  désigne un radical alkyle saturé ou insaturé dérivé d'acides gras en  $C_{14}$ - $C_{22}$  éventuellement hydroxylé;  $R_2$  désigne un atome d'hydrogène ; et  $R_3$  désigne un radical linéaire saturé en  $C_{11}$ - $C_{17}$  éventuellement hydroxylé et de préférence en  $C_{13}$ - $C_{15}$ .
- 5. Composition selon la revendication 4, caractérisée par le fait que le céramide est choisi parmi :
- 20
- le 2-N-linoléoylamino-octadécane-1,3-diol,
- le 2-N-oléoylamino-octadécane-1,3-diol,
- le 2-N-palmitoylamino-octadécane-1,3-diol,
- le 2-N-stéaroylamino-octadécane-1,3-diol,
- le 2-N-béhénoylamino-octadécane-1,3-diol,
- 25
- le 2-N-[2-hydroxy-palmitoyl]-amino-octadécane-1,3-diol,
- le 2-N-stéaroyl amino-octadécane-1,3,4 triol et en particulier la N-stéaroyl phytosphingosine,
  - le 2-N-palmitoylamino-hexadécane-1,3-diol
- 30 ou les mélanges de ces composés.

WO 97/15273 PCT/FR96/01644

20

- 6. Composition selon la revendication 5, caractérisée par le fait que le céramide est choisi parmi le 2-N-oléoylamino-octadécane-1,3-diol, le 2-N-[2-hydroxy-palmitoyl]-amino-octadécane-1,3-diol et la N-stéaroylphytosphingosine.
- 5 7. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que l'agent oxydant est l'eau oxygénée.
  - 8. Composition selon la revendication 7, caractérisée par le fait que la concentration en eau oxygénée va de 0,5 à 40 volumes.
  - 9. Composition selon la revendication 8, caractérisée par le fait que ladite concentration va de 2 à 30 volumes.

10

- 10. Procédé de traitement des matières kératiniques, en particulier des cheveux, en vue d'obtenir une déformation permanente de ces dernières, en particulier sous la forme de cheveux permanentés, ce procédé comprenant les étapes suivantes : (i) on applique sur la matière kératinique à traiter une composition réductrice, la matière kératinique étant mise sous tension mécanique avant, pendant, ou après ladite application, (ii) on rince éventuellement la matière kératinique, (iii) on applique sur la matière kératinique éventuellement rincée une composition oxydante telle que définie à l'une des revendications 1 à 9, (iv) on rince éventuellement à nouveau la matière kératinique.
- 11. Procédé de décoloration des matières kératiniques, en particulier des cheveux, comprenant les étapes suivantes : i) on applique sur la matière kératinique une composition oxydante selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, ii) on rince la matière kératinique ainsi traitée.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In tional Application No PCT/FR 96/01644

A. CLASSI IPC 6	IFICATION OF SUBJECT MATTER A61K7/06 A61K7/09 A61K7/1	35	
	to International Patent Classification (IPC) or to both national class	rification and IPC	
	S SEARCHED		
	socumentation searched (classification system followed by classification s	ation symbols)	
IPC 6	A61K	ational search (name of data base and, where practical, search terms used)  LEVANT  ion, where appropriate, of the relevant passages  L'OREAL) 12 April 1995  Cument  L'OREAL) 5 February 1993  1-11	
Documenta	ition searched other than minimum documentation to the extent tha	t such documents are included in the fields s	earched
	the state of data by	are and where practical, search terms used)	
Electronic c	BELL DESC COISMACH GALLING GIV MICH. 2002 DESCRIPTION OF THE COISMACH GALLING GIVEN MICH.		
C. DOCUM	MENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the	relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 647 617 A (L'OREAL) 12 Apri see the whole document	1 1995	1-3,7
A	FR 2 679 770 A (L'OREAL) 5 Februsee the whole document	uary 1993	1-11
			-
Fw Fw	rther documents are listed in the continuation of box C.	X Patent family members are listed	in annex.
'A' docur consi 'E' earlie filing 'L' docur which citati 'O' docur other	ment defining the general state of the art which is not idered to be of particular relevance or document but published on or after the international grate ment which may throw doubts on priority claim(s) or h is cited to establish the publication date of another ion or other special reason (as specified) ment referring to an oral disclosure, use, exhibition or reason ment published prior to the international filing date but than the priority date claimed	"I" later document published after the into or priority date and not in conflict we cited to understand the principle or to invention.  "X" document of particular relevance; the cannot be considered novel or cannot involve an inventive step when the document of particular relevance; the cannot be considered to involve an indocument is combined with one or ments, such combination being obvious the art.  "&" document member of the same paten	th the application but theory underlying the claimed invention to considered to countent is taken alone admined invention inventive step when the core other such docupast to a person stilled
	se actual completion of the international search	Date of mailing of the international s	earch report
	12 March 1997	26.03.97	
Name and	d mailing address of the ISA  European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  NL - 2280 HV Rijswijk  Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  Fax: (+ 31-70) 340-3016	Authorized officer  Couckuyt, P	-

### INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

In tional Application No PCT/FR 96/01644

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 647617 A	12-04-95	FR 2711138 A	21-04-95
		BR 9404071 A	13-06-95
		CA 2117939 A	13-04-95
		CN 1112108 A	22-11-95
		HU 71595 A	29-01-96
		JP 7165690 A	27-06-95
		PL 305416 A	18-04-95
FR 2679770 A	05-02-93	AT 129142 T	15-11-95
		AU 662165 B	24-08-95
		AU 2434792 A	02-03-93
		CA 2092990 A	02-02-93
		DE 69205561 D	23-11-95
		DE 69205561 T	11-04-96
		EP 0551498 A	21-07-93
		ES 2078751 T	16-12-95
		WO 9302656 A	18-02-93

## RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

De te Internationale No PCT/FR 96/01644

A. CLASSE CIB 6	MENT DE L'OBIET DE LA DEMANDE A61K7/06 A61K7/09 A61K7/135		
Selon la clas	ssification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classific	ation nationale et la CIB	
	NES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE		
Documentat CIB 6	ion minimale consultée (système de classification suivi des symboles de A61K	: classement)	
Documentat	non consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où	ces documents relèvent des domaines я	ir lesqueis a porté la recherche
Base de don utilisés)	unées électromque consultée au cours de la recherche internationale (no	m de la base de données, et si cela est r	èalisable, termes de recherche
C. DOCUM	IENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Categorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication o	des passages pertinents	no. des revendications visées
Α	EP 0 647 617 A (L'OREAL) 12 Avril voir le document en entier	1995	1-3,7
A	FR 2 679 770 A (L'OREAL) 5 Février voir le document en entier	1993	1-11
	·		
Voi	r la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents	X Les documents de familles de bro	evets sont indiqués en annexe
"A" docum consid "E" docum ou ap "L" docum priori sutre "O" docum une e "P" docum poster	nent définissant l'état général de la technique, non séré comme particulièrement pertinent sent antérieur, mais publié à la date de dépôt international rès cette date sent pouvant jeter un doute sur une revendication de té ou cité pour déterminer la date de publication d'une citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) nent se référant à une divulgation orale, à un usage, à sposition ou tous autres moyens	document ulterieur publié après la date de priorité et n'appartemenant p technique pertinent, mais cité pour cou la théorie constituant la base de l'éconsidérée comme nouvelle ou inventive par rapport au document c'édocument particulièrement pertinent, ne peut être considérée comme nouvelle ou inventive par rapport au document pertinent, ne peut être considérée comme impliforaque le document est associé à un documents de même nature, cette co pour une personne du métier document qui fait partie de la même.  Date d'expédition du présent rapport.  26.03.97	as a l'état de la omprendre le principe l'invention l'invention revendiquée ne peut comme impliquant une activité onsidéré isolément l'invention revendiquée iquant une activité inventive ou plusieurs autres mbinaison étant évidente famille de brevets
Nom et ada	resse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Earc (+31-70) 340-3016	Fonctionnaire autorise  Couckuyt, P	

#### RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs and membres de familles de brevets

Dr de Internationale No
PCT/FR 96/01644

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 647617 A	12-04-95	FR 2711138 A BR 9404071 A CA 2117939 A CN 1112108 A HU 71595 A JP 7165690 A PL 305416 A	21-04-95 13-06-95 13-04-95 22-11-95 29-01-96 27-06-95 18-04-95
FR 2679770 A	05-02-93	AT 129142 T AU 662165 B AU 2434792 A CA 2092990 A DE 69205561 D DE 69205561 T EP 0551498 A ES 2078751 T WO 9302656 A JP 6502660 T	15-11-95 24-08-95 02-03-93 02-02-93 23-11-95 11-04-96 21-07-93 16-12-95 18-02-93 24-03-94